

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3505250 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C07 C 103/58**  
C 08 K 5/20

②1 Aktenzeichen: P 35 05 250.3  
②2 Anmeldetag: 15. 2. 85  
④3 Offenlegungstag: 12. 9. 85

1045/20

DE 3505250 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
17.02.84 US 581 478

⑦1 Anmelder:  
PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., US

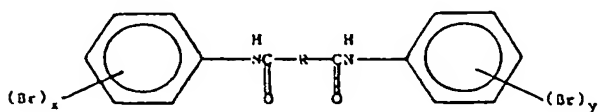
⑦4 Vertreter:  
Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Sternagel, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

⑦2 Erfinder:  
Sienkowski, Kenneth James, Downers Grove, Ill., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Aliphatisch ungesättigte bis(Polybromphenyl)diamide

Verbindungen, dargestellt durch die Formel



in der R eine substituierte oder nicht substituierte Alken- $\alpha,\omega$ -Diylgruppe ist, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, eine substituierte oder nicht substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe, eine Methylenethandiylgruppe oder eine Ethindiylgruppe ist, und in denen sowohl x wie auch y unabhängig voneinander 3, 4 oder 5 sind, sind feuerhemmend und geeignet, Polymere feuerhemmend zu machen.

Ronald Breslow, et al.  
Serial No. : 09/314,195  
Filed: May 18, 1999  
Exhibit 21

DE 3505250 A1

Patentanwälte

Dr. Michael Hann

Dr. H.-G. Sternagel

Marburger Str. 38

6300 Gießen

(1871)St/R/He

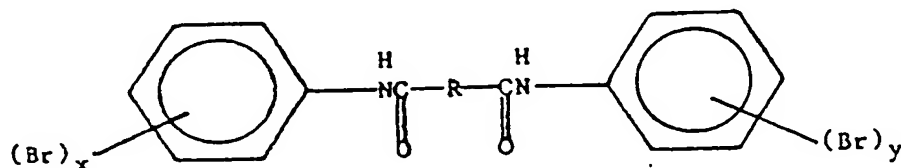
PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., U.S.A.

Aliphatisch ungesättigte bis(Polybromphenyl)diamide

Priorität: 17. Februar 1984, U.S.A., Ser.No. 581 478

Patentansprüche:

1. Eine Verbindung, die durch die Formel



dargestellt wird, und in der R

- 5 a) eine substituierte oder nicht substituierte Alken-  
 $\alpha, \omega$ -Diylgruppe ist, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome  
 enthält,  
 b) eine substituierte oder nicht substituierte 1,3-  
 Butadien-1,4-diylgruppe ist,  
 10 c) eine Methylenethandiylgruppe ist, oder  
 d) eine Ethyндиylgruppe (ethyндиyl) ist,  
 und wobei sowohl x als auch y unabhängig voneinander  
 3, 4 oder 5 sind.

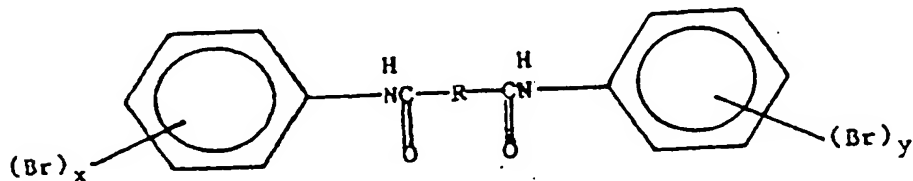
2. Verbindung nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß R eine Ethylendiylgruppe, eine 1-Methylethylen-  
 diylgruppe, eine 1,2-Dibromethylendiylgruppe, eine  
 1-Propen-1,3-diylgruppe, eine 1,3-Butadien-1,4-diyl-  
 5 gruppe oder eine Ethindiylgruppe ist.

3. Verbindung nach Ansprüchen 1 oder 2,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß sowohl x wie auch y 3 sind.

10 4. Verbindung nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 daß R eine trans-Ethylendiylgruppe ist.

5. Verbindung nach Anspruch 1,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 15 daß die Verbindung N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-  
 trans-butendiamid ist.

6. Polymere enthaltende Zusammensetzung, der eine feuer-  
 hemmende Verbindung beigemischt ist, oder die mit ei-  
 ner feuerhemmenden Verbindung reagiert hat,  
 20 dadurch gekennzeichnet,  
 daß die feuerhemmende Verbindung die Strukturformel



aufweist, in der R

a) eine substituierte oder nicht substituierte Alken-

$\alpha, \omega$ -Diylgruppe, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält,

b) eine substituierte oder nicht substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe,

5 c) eine Methylenethandiylgruppe oder

e) eine Ethindiylgruppe ist,

und wobei sowohl x wie auch y unabhängig voneinander 3, 4 oder 5 sind.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6,

10 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß R eine Ethylendiylgruppe, eine 1-Methylethylendiylgruppe, eine 1,2-Dibromethylendiylgruppe, eine 1-Propen-1,3-diylgruppe, eine 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe oder eine Ethindiylgruppe ist.

15 8. Zusammensetzung nach Ansprüchen 6 oder 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß sowohl x wie auch y 3 sind.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 6,

20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß R eine trans-Ethylendiylgruppe ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 6,

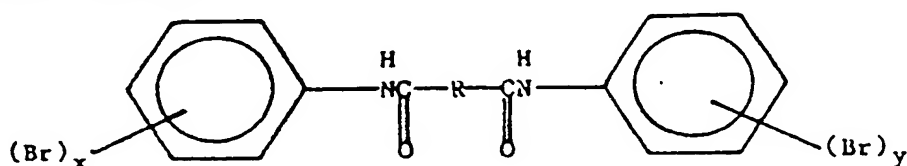
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die feuerhemmende Verbindung N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid ist.

25 11. Zusammensetzung nach Ansprüchen 6 bis 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

daß die feuerhemmende Verbindung in einer Menge von etwa 5 bis etwa 40 Gew.% des Polymeren vorhanden ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbindungen, die feuerhemmend sind. Diese Verbindungen sind besonders nützlich, wenn sie einem oder mehreren Polymeren beige-  
 mischt sind, oder wenn sie mit einem oder mehreren Poly-  
 5 meren chemisch reagiert haben. Insbesondere richtet sich die vorliegende Erfindung auf Verbindungen der folgenden Strukturformel



In dieser Strukturformel ist R eine substituierte oder  
 10 nicht substituierte Alken- $\alpha, \omega$ -Diylgruppe, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, eine substituierte oder nicht substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylgruppe, eine Methylenethandiylgruppe oder eine Ethindiylgruppe. In der Strukturformel sind x und y unabhängig voneinander  
 15 3, 4 oder 5.

Beispiele von nicht substituierten Alken- $\alpha, \omega$ -Diylgruppen, die für R verwendet werden können, sind Ethylen-  
 diyl, 1-Propen-1,3-diyl, 1-Buten-1,4-diyl und 2-Buten-  
 1,4-diyl.

20 Wenn eine substituierte Alken- $\alpha, \omega$ -diylgruppe für R verwendet wird, sollten der oder die vorhandenen Substituenten nicht die feuerhemmende Eigenschaft der Verbindung aufheben. Die gewöhnlich verwendeten Substituenten enthalten 1 bis 6 Atome, 1 bis 4 Atome sind bevorzugt. Bei-  
 25 spiele von Substituenten, die verwendet werden können, sind Methyl, Ethyl, Chlor und Brom. Beispiele von sub-

stituierten Alken- $\alpha$ , $\omega$ -diylgruppen sind 1,2-Dibromethy-  
lendiyl und 1-Methylethylendiyl.

Wenn R eine substituierte oder nicht substituierte Alken-  
 $\alpha$ , $\omega$ -diylgruppe ist, kann die Polybromphenyldiamidver-  
5 bindung entweder das cis-Isomer oder das trans-Isomer  
sein, obwohl das trans-Isomer bevorzugt ist. In ähnli-  
cher Weise können Verbindungen, die substituierte oder  
nicht substituierte 1,3-Butadien-1,4-diyl- oder Ethin-  
diylgruppen für R aufweisen, jedes gewünschte Stereo-  
10 isomer sein.

Die Werte für x und y können die gleichen oder unter-  
schiedlich sein. Vorzugsweise sind sie gleich. Wenn eine  
Phenylgruppe 3 oder 4 Bromatome enthält, können diese  
in jeder beliebigen Position angeordnet sein. Die bevor-  
15 zugte Polybromphenylgruppe ist 2,4,6-Tribromphenyl.

Es können zusätzliche Substituenten am Molekül vorhanden  
sein, so lange ihre Natur und ihre Mengen nicht die feu-  
erhemmenden Eigenschaften der Verbindung aufheben. Wenn  
solche Substituenten vorhanden sind, enthalten sie ge-  
20 wöhnlich weniger als 7 Atome und vorzugsweise weniger  
als 5 Atome.

Beispiele von erfindungsgemäßen Verbindungen sind:

N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid

N,N'-bis(Pentabromphenyl)-trans-butendiamid

25 N-(2,4,6-Tribromphenyl)-N'-(pentabromphenyl)-trans-  
butendiamid

N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-pentendiamid

- N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-3-hexendiamid  
 N,N'-bis(Pentabromphenyl)-trans-3-hexendiamid  
 N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans,trans-2,4-hexadien-  
 diamid  
 5 N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)ethindiamid  
 N,N'-bis(pentabromphenyl)ethindiamid  
 N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-2,3-dibrombutendiamid  
 N,N'-bis(Pentabromphenyl)-2,3-dibrombutendiamid  
 N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)methylbutendiamid  
 10 N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)methylenbutandiamid

- Die Verbindungen der Erfindung können hergestellt werden, indem Polybromanilin, das 3 bis 5 Bromatome aufweist, mit substituiertem oder nicht substituiertem Alkendioyl-dichlorid, mit substituiertem oder nicht substituiertem  
 15 1,3-Butadiendioyl-dichlorid, mit Methylenbutandioyl-dichlorid oder Ethindioyl-dichlorid umgesetzt wird. Beispiele von Polybromanilinen, die verwendet werden können, sind 2,3,4-Tribromanilin, 2,3,5-Tribromanilin, 2,4,5-Tribromanilin, 2,4,6-Tribromanilin, 3,4,5-Tribrom-  
 20 anilin, 2,3,4,5-Tetrabromanilin, 2,3,4,6-Tetrabromanilin, 2,3,5,6-Tetrabromanilin und Pentabromanilin.

- Beispiele von nicht substituierten Alkendioyldichloriden, die verwendet werden können, sind cis-Butendioyldichlorid, trans-Butendioyldichlorid, cis-Pentendioyldichlorid,  
 25 trans-Pentendioyldichlorid, cis-2-Hexandioyldichlorid, trans-2-Hexendioyldichlorid, cis-3-Hexendioyldichlorid und trans-3-Hexendioyldichlorid.

Beispiele von substituierten Alkendioyldichloriden, die



verwendet werden können, sind cis-Methylbutendioyldichlorid, trans-Methylbutendioyldichlorid, cis-2,3-Dibrombutendioyldichlorid und trans-2,3-Dibrombutendioyldichlorid.

- 5 Beispiele von anderen Dioyldichloriden, die verwendet werden können, sind trans,trans-2,4-Hexadiendioyldichlorid, Methylenbutandioyldichlorid und Ethindioyldichlorid.

- 10 Die Reaktion kann in geeigneter Weise in einem äußeren (extrinsic) Lösungsmittel durchgeführt werden. Gewöhnlich ist das äußere Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen inert. Im wesentlichen kann jedes Lösungsmittel oder jede Mischung von Lösungsmitteln verwendet werden, so lange sie bei der Reaktionstemperatur und der Temperatur darunter inert gegenüber den Reaktanden und dem
- 15 organischen Reaktionsprodukt sind. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Benzol, Toluol und Xylol. Chlorierte aliphatische Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, Perchlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlor-
- 20 kohlenstoff können verwendet werden. In ähnlicher Weise sind chlorierte aromatische Lösungsmittel wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und o-Chlortoluol geeignet. Die bevorzugten äußeren Lösungsmittel sind Xylol und Toluol.
- 25 Besonders bevorzugt ist Xylol.

Eine oder mehrere Chlorwasserstoff entfernende Verbindungen (scavengers of hydrogen chloride) können, müssen aber nicht notwendigerweise vorhanden sein. Einige die-

ser Verbindungen können auch als Katalysatoren für die Reaktion wirken. Sie können durch Erhitzen unter Bildung von Chlorwasserstoff regeneriert werden. Beispiele für Chlorwasserstoff entfernende Verbindungen, die verwendet werden können, sind Stickstoff enthaltende heterozyklische organische Verbindungen wie Pyridin, Imidazol, 2,6-Lutidin, 2,4,6-Collidin, 2-(Dimethylamino)pyridin und 4-(Dimethylamino)pyridin. Nicht-heterozyklischen Stickstoff enthaltende aromatische Verbindungen wie Dimethylanilin eignen sich auch. Stickstoff enthaltende aliphatische Verbindungen wie Triethylamin können zum Entfernen von Chlorwasserstoff verwendet werden, ebenso wie anorganische Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat. Falls gewünscht, können Mischungen solcher Verbindungen verwendet werden. Die bevorzugte Verbindung zum Entfernen von Chlorwasserstoff ist 4-(Dimethylamino)pyridin.

Die beiden Reaktanden werden gewöhnlich in ungefähr stöchiometrischen Mengen verwendet, obwohl ein Überschuß von jedem der beiden möglich ist. Gewöhnlich werden stöchiometrische Mengen verwendet oder ein leichter Überschuß des Polybromanilins. Typischerweise liegt das molare Verhältnis von Polybromanilin zur Dioyldichloridverbindung im Bereich von ungefähr 1,5:1 bis ungefähr 10:1. Oft ist das molare Verhältnis im Bereich von ungefähr 1,8:1 bis ungefähr 3:1. Ein molares Verhältnis von ungefähr 2:1 ist bevorzugt.

Das Gewichtsverhältnis des äußeren Lösungsmittels zu den Reaktanden, das praktisch verwendet wird, kann

stark variieren. Im allgemeinen sollte die Menge Lösungsmittel ausreichend sein, um die Reaktanden wenigstens teilweise bei Reaktionstemperatur zu lösen. Das Gewichtsverhältnis des äußeren Lösungsmittels zu den Reaktanden, das praktisch verwendet wird, liegt gewöhnlich im Bereich von ungefähr 1:1 bis ungefähr 50:1. Bevorzugt ist ein Bereich von ungefähr 2:1 bis ungefähr 5:1.

Die Menge an Chlorwasserstoff entfernender Verbindung oder einer Mischung aus Chlorwasserstoff entfernenden Verbindungen kann stark schwanken. Praktisch wird ein molares Verhältnis der Chlorwasserstoff entfernenden Verbindung oder der Mischung aus Chlorwasserstoff entfernenden Verbindungen zu Dioxydichlorid im Bereich von ungefähr 0,0001:1 bis ungefähr 2:1 verwendet. Typischerweise liegt das molare Verhältnis im Bereich von ungefähr 0,001:1 bis ungefähr 0,2:1. Bevorzugt ist das molare Verhältnis im Bereich von ungefähr 0,01:1 bis ungefähr 0,1:1.

Die Temperatur, bei der die Reaktion durchgeführt wird, kann auch breit variiert werden. Reaktionstemperaturen im Bereich von ungefähr 25°C bis ungefähr 250°C werden am häufigsten verwendet. Vorzugsweise liegt die Reaktionstemperatur im Bereich von ungefähr 75°C bis ungefähr 150°C.

Die Reaktion wird gewöhnlich bei oder in der Nähe des umgebenden Atmosphärendruckes durchgeführt, obwohl größere oder geringere Drücke, falls gewünscht, auch verwendet werden können.

N,N'-bis(Polybromphenyl)-2,3-dibrombutendiamidverbindungen können auch hergestellt werden, indem N,N'-bis(Polybromphenyl)ethindiamidverbindungen bromiert werden, wobei die für die Bromierung acetylenischer Verbindungen  
5 zu ihren dibrommethylenischen Derivaten üblichen Techniken und Bedingungen verwendet werden.

Die bis(Polybromphenyl)diamide der Erfindung können mit brennbaren Polymeren gemischt werden, um eine schwerer entflammbare Mischung als die der entflammbaren Polymere  
10 ren zu erhalten. Die einzelnen Diamide der Erfindung wirken mit einigen entflammbaren Polymeren besser zusammen als mit anderen, aber die gewünschte Wirkung kann auch durch richtige Einstellung der feuerhemmenden Diamidkonzentration in der Mischung erhalten werden. Gewöhnlich  
15 ist das entflammbare Polymer thermoplastisch, aber es kann auch wärmehärtbar sein. Das entflammbare Polymer kann ein Homopolymer, ein Mischpolymer, ein Pfropfpolymer oder eine Mischung von Polymeren sein. Beispiele von entflammbaren Polymeren, bei denen die feuerhemmenden Diamide  
20 der Erfindung verwendet werden können, sind Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymer oder Pfropfpolymer, Polystyrol, HD-Polyethylen, LD-Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamide und Polycarbonate. Die bevorzugten Polymere sind diejenigen, die eine Zersetzungstemperatur  
25 von wenigstens 300°C haben, die durch Differential-Thermoanalyse (differential scanning calorimetry) im Stickstoffstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Minute bestimmt worden ist. Beispiele von bevorzugten Polymeren sind Polyamide wie Poly( $\epsilon$ -caprolactam)  
30 und Polyester wie Poly(butylenterephthalat).

- Wenn die bis(Polybromphenyl)diamidverbindungen der Erfindung ethylenisch ungesättigten Polymeren beigemischt werden, die später unter Verwendung freier Radikaladditionspolymerisationstechniken quervernetzt werden, wird angenommen, daß die bis(Polybromphenyl)diamidverbindungen als Quervernetzungsmittel wirken und zu einem Teil des daraus resultierenden quervernetzten wärmehärtbaren Polymeren werden. Wenn beispielsweise eine Mischung, die ethylenisch ungesättigten Polyester, Styrol und eine erfindungsgemäße bis(Polybromphenyl)diamidverbindung enthält, mittels freier Radikale additionspolymerisiert wird, wird angenommen, daß die bis(Polybromphenyl)diamidverbindung als ein Quervernetzungsmittel analog zu dem des Styrols wirkt.
- 15 Die Menge an feuerhemmendem Diamid in den Mischungen der Erfindung unterliegt einer breiten Variation. Das feuerhemmende Diamid ist gewöhnlich in einer Menge vorhanden, die im Bereich von ungefähr 5 bis ungefähr 40 Gew.% des Polymeren liegt. Ein Bereich von ungefähr 8 bis ungefähr 20 Gew.% ist bevorzugt. Es können auch Mischungen von feuerhemmenden bis(Polybromphenyl)diamiden verwendet werden.

- Andere Stoffe, die die Brennbarkeit verringern, können gegebenenfalls in der Zusammensetzung vorhanden sein.
- 25 Beispiele von solchen Stoffen sind Zinkoxid, Zinkborat, Borsäure, Borax, Eisenoxid, Antimontrioxid und Antimonpentoxid. Bevorzugt ist Antimontrioxid. Falls gewünscht, können Mischungen verwendet werden. Die Mengen dieser Stoffe können ebenfalls breit variiert werden. Wenn sie

verwendet werden, sind sie gewöhnlich in der erfindungs-  
gemäßen Zusammensetzung in einer Menge vorhanden, die im  
Bereich von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% liegt. Eine  
Menge im Bereich von ungefähr 2 bis ungefähr 6 Gew.% ist  
5 bevorzugt.

Die Zusammensetzungen der Erfindung können wahlweise  
Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkungsfasern,  
Farbstoffe (dyes, tints), Dispergiermittel für Pigmente  
oder Mahlmittel und ähnliches enthalten.

10 Die Liste der oben angeführten beliebigen Zusätze ist  
keineswegs erschöpft. Diese und andere Zusätze können  
in üblichen Mengen für übliche Zwecke so lange mitver-  
wendet werden, als damit nicht ernsthaft gegen die üb-  
lichen Regeln zur Formulierung von solchen Polymerzu-  
15 sammensetzungen verstoßen wird.

Die Zusammensetzungen der Erfindung werden gewöhnlich  
durch einfache Beimischung der verschiedenen Zusätze  
hergestellt. Dies kann in vielen Fällen durch Mahlen  
geschehen. Wenn sowohl das entflammbare Polymere wie  
20 auch das feuerhemmende Diamid in einem Lösungsmittel  
löslich sind, können sie gelöst und gemischt werden.  
Die Polymerzusammensetzung wird durch Entfernung des  
Lösungsmittels erhalten. Am häufigsten werden die Stoffe  
beigemischt, während das Polymere in Form einer Schmelze  
25 vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben feuerhem-  
mende Eigenschaften und eignen sich für viele Zwecke.

Typischerweise können sie zu Fasern, Filmen oder anderen Formen extrudiert oder geformt werden, d.h., sie können im wesentlichen in jede beliebige Form gebracht werden.

5 Wenn die Polymeren der Zusammensetzung in einem Lösungsmittel löslich sind oder dispergierbar sind in nicht-lösenden Flüssigkeiten wie in Wasser, in organischen Lösungsmitteln oder in mit Wasser mischbarer organischer Flüssigkeit, kann die Zusammensetzung für Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

10 Bei den erläuternden Beispielen, die folgen, sind alle Teile Gewichtsteile und alle Prozente Gewichtsprozente, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

15 Dieses Beispiel zeigt eine Herstellung von N,N'-bis-(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid.

In einen Vierhalskolben mit 500 ml Volumen, der mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einer Kühlfalle (Dean Stark trap), einem Kühler, einem Zugabetrichter und einem elektrischen Heizmantel versehen war, wurden  
20 250 ml Toluol, 92,3 g (0,28 Mol) 2,4,6-Tribromanilin und 2,0 g 4-(Dimethylamino)pyridin gefüllt. Die Mischung wurde unter Rückfluß gekocht, um alle Feuchtigkeit mit Hilfe der Kühlfalle zu entfernen. Nach Entfernung der Feuchtigkeit wurde der Inhalt des Kolbens auf Raumtempe-  
25 ratur gekühlt, und 21,4 g (0,14 Mol) trans-Butendioyl-dichlorid wurden langsam durch den Zugabetrichter einge-

füllt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Der gebildete Niederschlag wurde durch Filtration entfernt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das resultierende Produkt wog  
5 51,9 g und hatte einen Schmelzpunkt von ungefähr 285°C.

## Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt eine Herstellung von N,N'-bis-(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid.

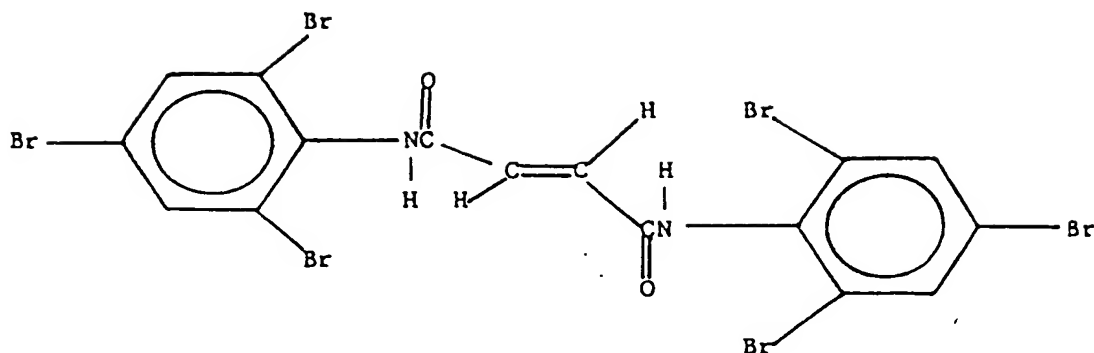
In einen Vierhalskolben mit 1-Liter-Volumen, der ausgerüstet war wie in Beispiel 1, wurden 2,0 g 4-(Dimethylamino)pyridin, 500 ml Xylol und 92,3 g (0,28 Mol) 2,4,6-Tribromanilin eingefüllt. Die eingefüllten Stoffe wurden unter Rückfluß gekocht, um alle Feuchtigkeit mit Hilfe der Kühlfalle zu entfernen. Nach Entfernung der Feuchtigkeit wurde der Inhalt des Kolbens auf Raumtemperatur  
10 gekühlt, und 21,4 g (0,14 Mol) trans-Butendioyldichlorid wurden langsam durch den Zugabetrichter eingefüllt. Die Reaktionsmischung wurde 3 Stunden unter Rückfluß bei ungefähr 90°C gekocht und dann abgekühlt. Der gebildete  
15 Niederschlag wurde durch Filtration entfernt und dreimal mit 150 ml-Portionen frischen Methanols gewaschen. Nach Trocknung wog das Produkt 54,7 g und hatte einen Schmelzpunkt von ungefähr 320°C. Das Produkt wurde auf seinen Bromgehalt analysiert. Befund: 66,45%, 65,71% Brom.  
20 Durchschnittsbefund: 66,08% Brom. Eine thermogravimetrische Analyse des Produktes im Stickstoffstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Minute ergab einen Gewichtsverlust von 1% bei 314°C und einen Gewichtsverlust von 5% bei 412°C.  
25



### Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt eine Herstellung von N,N'-bis-(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid.

Ein Vierhalskolben mit 5-Liter-Volumen, der ausgerüstet  
5 war wie in Beispiel 1, wurde mit 1253,4 g (3,8 Mol)  
2,4,6-Tribromanilin und 2500 ml Xylol beschickt. Die  
eingefüllten Stoffe wurden auf 120°C erhitzt, und es  
wurde mit der Zugabe von 305,9 g (1,9 Mol) trans-Buten-  
dioyldichlorid (95%) begonnen. Es bildete sich sofort  
10 ein Niederschlag. 90 Minuten später wurde die Zugabe be-  
endet. Da die Reaktionsmischung eine dicke Aufschlemmung  
war, wurde ein Liter Xylol hinzugefügt. Die Reaktions-  
mischung wurde zwei Stunden bei 120°C erhitzt und dann  
heiß filtriert. Die Feststoffe wurden zweimal mit  
15 1-Liter-Portionen von Methanol gewaschen, in einem Luft-  
ofen 40 Stunden bei 90°C getrocknet und daran anschließend  
in einem Vakuumofen acht Stunden bei 200°C. Das resultie-  
rende Produkt wog 1292,8 g und hatte einen Schmelzpunkt  
von ungefähr 300°C. Das Produkt wurde auf seinen Bromge-  
20 halt analysiert. Befund: 65,63% Brom. Eine thermogravi-  
metrische Analyse des Produktes im Stickstoffstrom bei  
einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Minute zeigte einen  
Gewichtsverlust von 1% bei 376°C und einen Gewichtsver-  
lust von 5% bei 422°C. Infrarot-Spektroskopie und magne-  
25 tische Kernspinresonanz-Spektroskopie bestätigten die  
Struktur als folgende



#### Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt eine Herstellung von N,N'-bis-(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-butendiamid.

- 5 Ein Vierhalskolben mit 5-Liter-Volumen, ausgerüstet mit einem Thermometer, einem mechanischen Rührer, einer Kühlfalle (Dean Stark trap), einem Kühler, einer Schlauchpumpe (peristaltic tubing pump) und einem elektrischen Heizmantel wurde mit 1907,0 g 2,4,6-Tribromanilin, das
- 10 beträchtliche Mengen Wasser und Bromwasserstoff enthielt, und 2500 ml Xylol beschickt. Die Mischung wurde 5 Stunden (145°C) unter Rückfluß gekocht, um Wasser und Bromwasserstoff mit Hilfe der Kühlfalle zu entfernen. Das Heizen wurde unterbrochen und die Reaktionsmischung
- 15 über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde die Reaktionsmischung weitere 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, um so viel Wasser und Bromwasserstoff wie möglich zu entfernen. Eine Gesamtmenge von ungefähr 141,2 g Wasser wurde gesammelt, aber eine beträchtliche Menge
- 20 von Bromwasserstoffgas wurde auch abgegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 120°C gekühlt, und 361,2 g trans-Butendioyldichlorid wurden während einer Zeitspanne

von 105 Minuten mit der Pumpe hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde auf 100°C abgekühlt und heiß filtriert. Die abgesonderten Feststoffe wurden einmal mit ungefähr 1 l Xylol abgespült und blieben dann über das Wochenende stehen. Die Feststoffe wurden in zwei Teile geteilt, jeder Teil wurde dreimal mit ungefähr 2 l Methanol gewaschen, wobei jedes Mal filtriert wurde, um die Hauptmenge Methanol nach jedem Waschvorgang zu entfernen. Die gewaschenen Feststoffe wurden über Nacht in einem Luftofen bei 150°C getrocknet. Das resultierende Produkt wog 1449,6 g. Das Produkt wurde auf seinen Bromgehalt analysiert. Befund: 64,83%, 64,72% Brom. Durchschnittsbefund: 64,78% Brom. Eine thermogravimetrische Analyse des Produktes im Stickstoffstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Minute zeigte einen Gewichtsverlust von 5% bei 427°C, einen Gewichtsverlust von 10% bei 446°C, einen Gewichtsverlust von 20% bei 456°C und einen Gewichtsverlust von 40% bei 464°C. Infrarot-Spektroskopie bestätigte die in Beispiel 3 gezeigte Struktur. Das Produkt wurde in einer Strahlmühle zerkleinert (micronized in a jet mill). Dabei wurde Luft als Arbeitsmedium benutzt. Mit Hilfe von Elektronenmikroskopie wurde gefunden, daß 90% des zerkleinerten Produktes (micronized product) effektive sphärische Durchmesser von weniger als ungefähr 2 µm und 50% effektive sphärische Durchmesser von weniger als ungefähr 0,5 µm hatten.

In den folgenden Beispielen 5, 6 und 7 wurde eine Serie von Zusammensetzungen, die jede ein erfindungsgemäßes Additiv, Antimontrioxid und Polymer enthielten, auf

Feuerhemmung getestet. Bei jeder der getesteten Zusammen-  
setzungen wurde das Polymere in eine Mischmaschine ge-  
bracht und geschmolzen. Eine Mischung des erfindungsge-  
mäßigen Additivs und Antimontrioxids wurden zur Schmelze  
5 gefügt, und die Stoffe wurden gemischt, bis die Mischung  
homogen war. Nach dem Abkühlen wurde jede Zusammensetzung  
durch Warmpressen zu Scheiben geformt, die zu Stäben ge-  
schnitten wurden. Die Stäbe wurden auf Brennbarkeit in  
Übereinstimmung mit dem Verfahren "Procedure of Vertical  
10 Burning Test 94, dated February 1, 1974, of Underwriters  
Laboratories, Inc.", und in Übereinstimmung mit "Standard  
Method of Test for Flammability of Plastics Using the  
Oxygen Index Method, ASTM Standard Method D 2863-70,  
American Society for Testing and Materials" getestet. Die  
15 Polymere sind gemäß dem folgenden Schlüssel abgekürzt:

ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol Pfropfpolymer  
HIPS = Hochschlagfestes Polystyrol  
PP = Polypropylen  
HDPE = HD Polyethylen  
20 PBT = Poly(butylenterephthalat)  
FPBT = glasfaserverstärktes Poly(butylenterephthalat)  
- 30% Glasfaser, 70% Polymer  
NYL = Poly( $\epsilon$ -Caprolactam)

### Beispiel 5

25 Das erfindungsgemäße Additiv war das Produkt von Bei-  
spiel 2. Die Natur der Polymeren, die Stoffanteile und  
die Resultate sind in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

Mengen, Gewichtsteile	Senkrechter Brennversuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70			
Polymer	Polymer Additiv	Antimontrioxid	Klassifikation	Nachbrennzeit Sekunden	Sauerstoffindex Volumen % O <sub>2</sub>	
ABS	100	15	5	94-V2	10,0	25,5
ABS	100	20,3	4,5	94-V2	1,6	27,5
HIPS	100	12	4		>30	23,0
PP	100	5	2,5		>30	23,0
HDPE	100	10	5	94-V2	0,1	28,0
FPBT	100 <sup>1</sup>	12	3	94-V0	1,2	33,0

<sup>1</sup>30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

### Beispiel 6

Das erfindungsgemäße Additiv war das Produkt von Beispiel 3. Die Natur der Polymere, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle II aufgeführt.

TABELLE II

Mengen, Gewichtsteile				Senkrechter Brennversuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70
Poly- mer	Poly- mer	Additiv	Antimon- trioxid	Klassi- fikation	Nachbrenn- zeit Sek.	Sauerstoff- Index Vol.% O <sub>2</sub>
HDPE	100	8,74	2;91	94V-2	0,9	29,0
FPBT	100 <sup>2</sup>	12	3	94V-0	1,5	32,5

<sup>2</sup> 30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

### Beispiel 7

Das erfindungsgemäße Additiv war das zerkleinerte Produkt (micronized product) von Beispiel 4. Die Natur der Polymere, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle III aufgeführt.

TABELLE I

Mengen, Gewichtsteile	Senkrechter Brennversuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70			
Polymer	Polymer Additiv	Antimontrioxid	Klassifikation	Nachbrennzeit Sekunden	Sauerstoffindex Volumen % O <sub>2</sub>	
ABS	100	15	5	94-V2	10,0	25,5
ABS	100	20,3	4,5	94-V2	1,6	27,5
HIPS	100	12	4		>30	23,0
PP	100	5	2,5		>30	23,0
HDPE	100	10	5	94-V2	0,1	28,0
FPBT	100 <sup>1</sup>	12	3	94-V0	1,2	33,0

<sup>1</sup>30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

### Beispiel 6

Das erfindungsgemäße Additiv war das Produkt von Beispiel 3. Die Natur der Polymere, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle II aufgeführt.

TABELLE II

Mengen, Gewichtsteile				Senkrechter Brennversuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70
Poly- mer	Poly- mer	Additiv	Antimon- trioxid	Klassi- fikation	Nachbrenn- zeit Sek.	Sauerstoff- Index Vol:% O <sub>2</sub>
HDPE	100	8,74	2,91	94V-2	0,9	29,0
FPBT	100 <sup>2</sup>	12	3	94V-0	1,5	32,5

<sup>2</sup> 30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

### Beispiel 7

Das erfindungsgemäße Additiv war das zerkleinerte Produkt (micronized product) von Beispiel 4. Die Natur der Polymere, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle III aufgeführt.



TABELLE III

Mengen, Gewichtsteile	senkrechter Brennversuch		ASTM Methode			
	UL 94		D 2863-70			
Polymer	Polymer Additiv	Antimon-trioxid	Klassifikation	Nachbrennzeit Sekunden	Sauerstoff-Index Vol.% O <sub>2</sub>	
PBT	100	18	4,5	94V-0	0,0	nicht getestet
NYL	100	18	4,5	94V-2	1,2	nicht getestet

Bei den folgenden Beispielen 8 und 9 wurde eine Serie von Zusammensetzungen, die jede ein erfindungsgemäßes Additiv, Antimontrioxid und Polymer enthielten, auf Feuerhemmung getestet. Bei jeder der getesteten Zusammensetzungen wurde das Polymer in eine Mischmaschine gebracht und geschmolzen. Eine Mischung des erfindungsgemäßen Additivs und Antimontrioxid wurden zur Schmelze gegeben, und die Stoffe wurden gemischt, bis die Mischung homogen war. Nach dem Abkühlen wurde jede Zusammensetzung in kleine Stücke zerhackt und in 3,175 mm-Kügelchen (1/8 inch) extrudiert. Die Kügelchen wurden durch Spritzgießen zu Stäben geformt. Die Stäbe wurden auf Entflammbarkeit in Übereinstimmung mit dem Verfahren "Procedure of Vertical Burning Test 94, dated February 1, 1974, of Underwriters Laboratories Inc." und in Übereinstimmung mit "Standard Method of Test for Flammability of Plastics Using the Oxygen Index Method, ASTM Standard Method D 2863-70, American Society for Testing and Materials", getestet.

20

#### Beispiel 8

Das erfindungsgemäße Additiv war N,N'-bis(2,4,6-Tribromphenyl)-trans-Butendiamid. Es hatte einen Schmelzpunkt von 410°C und zeigte Zersetzung bei 500°C, die mit Hilfe von Differential-Thermoanalyse (differential scanning calorimetry) im Stickstoffstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Min. bestimmt worden war. Eine thermogravimetrische Analyse des Additivs im Stickstoffstrom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/Min. zeigte einen Gewichtsverlust von 1% bei 367°C und einen Gewichtsverlust von 5% bei 421°C. Analyse auf Brom ergab

folgende Resultate:

Befund: 64,05% , 64,86 % Brom.

Durchschnittsbefund: 64,46% Brom

Die Natur der Polymere, die gemäß dem vorhergegebenen

- 5 Schlüssel abgekürzt worden ist, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle IV aufgeführt.

TABELLE IV

Mengen, Gewichtsteile				senkrechter Brenn- versuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70
Poly- mer	Poly- mer	Additiv	Antimon- trioxid	Klassi- fikation	Nachbrenn- zeit Sek.	Sauerstoff- Index Vol.% O <sub>2</sub>
HDPE	100	13	6,5	94-V2	0,3	27,0
FPBT	100 <sup>3</sup>	15	7,5	94-V0	0,5	32,0

<sup>3</sup>30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

Beispiel 9

- 15 Das erfindungsgemäße Additiv war das zerkleinerte Produkt von Beispiel 4. Die Natur der Polymere, die gemäß dem vorangegangenen Schlüssel abgekürzt worden ist, die Stoffanteile und die Resultate sind in Tabelle V aufgeführt.

TABELLE V

Mengen, Gewichtsteile		senkrechter Brennversuch UL 94		ASTM Methode D 2863-70	
Polymer	Polymer Additiv	Antimontrioxid	Klassifikation	Nachbrennzeit Sek.	Sauerstoff-Index Vol.% O <sub>2</sub>
FPBT	100 <sup>4</sup>	10	5	94V-0	0,0 nicht getestet
FPBT	100 <sup>4</sup>	12	6	94V-2	1,1 nicht getestet
HDPE	100	8,67	4,33	94V-2	0,4 nicht getestet

<sup>4</sup> 30 Teile Glasfasern und 70 Teile Polymer

### Beispiel 10

Die Zusammensetzung von Beispiel 8, die HDPE, Additiv und Antimontrioxid enthält, wurde auf ihre physikalischen Eigenschaften getestet. HDPE, das weder Additiv noch Antimontrioxid enthält, wurde auch auf physikalische Eigenschaften  
5 getestet. Die Resultate sind in Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

	Test	HDPE mit Additiv und Antimon- trioxid	nur HDPE
10	Zugfestigkeit, Megapascal	18,892	19,788
	Biegefestigkeit, Megapascal	29,027	28,062
15	Biegemodul, Megapascal	930,792	944,582
	Kerbschlagzähigkeit Newton-Meter/Meter	26,689	34,162
	Zersetzungstemperatur, °C	46	47
	Spezifisches Gewicht	1,04	nicht ge- testet
20	Schmelz-Index Gramm/10 Minuten	14,4	14,3

### Beispiel 11

Die Zusammensetzung von Beispiel 8, die FPBT, Additiv und Antimontrioxid enthält, wurde auf physikalische Eigen-  
25 schaften getestet. FPBT, das weder Additiv noch Antimontrioxid enthält, wurde auch auf physikalische Eigenschaf-

ten getestet. Die Resultate sind in Tabelle VII dargestellt.

Tabelle VII

	Test	FPBT mit Additiv und Antimon- trioxid	nur FPBT
5	Zugfestigkeit, Megapascal	57,985	61,156
10	Biegefestigkeit, Megapascal	145,066	152,236
	Biegemodul, Megapascal	7 749,707	7 074,021
	Kerbschlagzähigkeit, Newton-Meter/Meter	36,831	44,304
15	Spezifisches Gewicht	1,65	nicht ge- testet

Beispiel 12

Die Zusammensetzung von Beispiel 9, die FPBT, Additiv (10 Teile) und Antimontrioxid (5 Teile) enthält, wurde auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Resultate sind in Tabelle VIII dargestellt.

Tabelle VIII

	Test	FPBT mit Additiv und Antimontrioxid
5	Zugfestigkeit, Megapascal	79,221
	Biegefestigkeit, Megapascal	156,718
	Biegemodul, Megapascal	6 667,230
10	Kerbschlagzähigkeit Newton-Meter/Meter	45,906
	Spezifisches Gewicht	1,64

Beispiel 13

Die Zusammensetzung von Beispiel 9, die FPBT, Additiv  
15 (12 Teile) und Antimontrioxid (6 Teile) enthält, wurde  
auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Resultate  
sind in Tabelle IX dargestellt.

Tabelle IX

	Test	FPBT mit Additiv und Antimontrioxid
20	Zugfestigkeit, Megapascal	79,428
	Biegefestigkeit, Megapascal	154,374
25	Biegemodul, Megapascal	6 887,862
	Kerbschlagzähigkeit Newton-Meter/Meter	45,906
	Spezifisches Gewicht	1,66

Beispiel 14

Die Zusammensetzung von Beispiel 9, die HDPE, Additiv und Antimontrioxid enthält, wurde auf physikalische Eigenschaften getestet. Die Resultate sind in Tabelle X dargestellt.

5 Tabelle X

	Test	HDPE mit Additiv und Antimontrioxid
	Zugfestigkeit, Megapascal	19,788
10	Biegefestigkeit, Megapascal	29,165
	Biegemodul, Megapascal	992,845
15	Kerbschlagzähigkeit, Newton-Meter/Meter	26,156
	Zersetzungstemperatur, °C	41,8
	Spezifisches Gewicht	1,04
	Schmelzindex Gramm/10 Minuten	14,13
20	Die vorliegende Erfindung wurde unter Bezugnahme auf spezifische Einzelheiten gewisser Darstellungen der Erfindung beschrieben. Es ist jedoch nicht beabsichtigt, solche Einzelheiten als Einschränkungen auf den Umfang der Erfindung anzusehen, es sei denn, daß sie in den begleitenden An-	
25	sprüchen enthalten sind.	



124 BG 12B2D2C2 - (124 BG 12B2) -  
 (124 BG 12B1S2B2) - (C07D2.1. 75B2) -  
 (C07D213/75B8) -  
 (C07D401/12+241B+213) - (C07D213/82I) -  
 (C07D405/12+307B+213) -

Veröffentlichungsnummer:

0 119 428  
A3

INTANMELDUNG

cited in the European Search  
 Report of EP 92 92 203 3.3  
 Your Ref.: 26472-G-PLT-LPC

(21) Anmeldenummer: 84101205.7

(22) Anmeldetag: 07.02.84

(51) Int. Cl. A: C 07 C 103/30  
 C 07 C 149/23, C 07 D 213/75  
 C 07 D 401/12, C 07 D 403/12  
 C 07 D 405/12, A 61 K 31/16  
 A 61 K 31/44

DE 3305569

(30) Priorität: 18.02.83 DE 3305569

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 26.09.84 Patentblatt 84/39

(88) Veröffentlichungstag des später  
 veröffentlichten Recherchenberichts: 06.03.85

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG  
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Rosentreter, Ulrich, Dr.  
 Kondorweg 23  
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Niemers, Ekkehard, Dr.  
 In den Birken 51a  
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

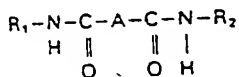
(72) Erfinder: Stegelmeier, Hartmut, Dr.  
 Meide la  
 D-4010 Hilden(DE)

(72) Erfinder: Knorr, Andreas, Dr.  
 Pahlkestrasse 15  
 D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Garthoff, Bernward, Dr.  
 Haendelstrasse 22  
 D-4010 Hilden(DE)

(54) Biscarboxamide zur Bekämpfung von Erkrankungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Bis-(carboxamid)-Verbindungen der Formel I



in der

R<sub>1</sub> einen Arylrest, der gegebenenfalls substituiert ist, oder einen Heteroarylrest mit 5-6 Ringatomen, wobei 1 oder 2 Atome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, der gegebenenfalls einfach substituiert ist darstellt, einen verzweigten Alkylrest oder einen Cycloalkylrest bedeutet, eine Einfachbindung, einen Alkylrest, einen Alkenylrest, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, einen bivalenten Cycloalkylenrest, einen bivalenten Heteroarylrest mit 5-6 Ringatomen, wobei 1 oder 2 Atome Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel sind, da sowie ihre physiologisch unbedenklichen Salze, zur Bekämpfung von Erkrankungen.  
 Mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 119 428 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
X	GB-A-1 225 672 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 1, Zeilen 8-45; Seite 7, Formeln 22,23; Seite 10, Formeln 59,61; Seite 11, Formeln 68,75; Seite 12, Formeln 88,92; Seite 13, Formel 107; Seite 14, Formel 132; Seite 15, Formeln 117-123 *	1-4,9	C 07 C 103/30 C 07 C 149/23 C 07 D 213/75 C 07 D 401/12 C 07 D 403/12 C 07 D 405/12 A 61 K 31/16 A 61 K 31/44
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 18, 30. April 1979, Seite 17, Nr. 145552z, Columbus, Ohio, US; V.P. CHERNYKH u.a.: "Comparative study of the hypoglycemic activity of substituted amides and hydrazides of arylsulfonyloxamic acids" & KHIM.-FARM. ZH. 1978, 12(12), 79-84 * Zusammenfassung *	1-9	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 9, 1. September 1980, Seite 639, Nr. 95191v, Columbus, Ohio, US; P.O. BEZUGLII u.a.: "Reductive cyclization of substituted o-nitrophenyloxamamides" & FARM. ZH. (KIEV) 1980, (2), 70 * Zusammenfassung *	1,2,9	C 07 C 103/00 C 07 C 149/00 C 07 D 213/00 C 07 D 401/00 A 61 K 31/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-10-1984	Prüfer PAUWELS G.R.A.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			